

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
6 janvier 2005 (06.01.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/000785 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C07C 209/84

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2004/001613

(22) Date de dépôt international : 25 juin 2004 (25.06.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 0307816 27 juin 2003 (27.06.2003) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR/FR]; Avenue Ramboz BP 33, F-69192 Saint-Fons (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : LE-TOURNEUR, Didier [FR/FR]; 23 bd de la Croix Rousse, F-69004 Lyon (FR). MARION, Philippe [FR/FR]; 140, route du Buyle, F-69390 VERNaison (FR).

(74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches de Lyon B.P. 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

A1

(54) Title: DIAMINE PURIFICATION METHOD

(54) Titre : PROCEDE DE PURIFICATION DE DIAMINES

(57) Abstract: The invention relates to a method of purifying diamines which are obtained by hydrogenation of dinitriles. More specifically, the invention relates to the purification of hexamethylene diamine which is obtained by hydrogenation of adiponitrile. The inventive method consists in treating at least one part of the hexamethylene diamine flow drawn from the distillation column and re-injecting the treated flow back into the column.

WO 2005/000785

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de purification de diamines obtenues par hydrogénéation du dinitrile. Elle se rapporte plus particulièrement à la purification d'hexaméthylène diamine obtenu à partir de l'hydrogénéation de l'adiponitrile. Le procédé de l'invention consiste à traiter au moins une partie du flux d'hexaméthylène diamine soutiré de la colonne de distillation et réinjection de ce flux traité dans la dite colonne.

Procédé de purification de diamines

La présente invention concerne un procédé de purification de diamines obtenues par hydrogénéation de dinitriles.

Elle se rapporte plus particulièrement à la purification d'hexaméthylène diamine obtenue à partir de l'hydrogénéation de l'adiponitrile.

Les diamines sont des intermédiaires chimiques importants notamment dans la fabrication de polymères. Ainsi, l'hexaméthylène diamine est un monomère important dans la fabrication des polyamides, notamment pour la production du polyhexaméthylène adipamide.

Pour la fabrication de tels polyamides, il est important et nécessaire que l'hexaméthylène diamine présente des caractéristiques de pureté très élevées. En effet, la présence d'impuretés conduit à des difficultés pour obtenir un degré de polymérisation élevé et surtout à des polymères de couleur jaunâtre. De plus, des difficultés importantes sont rencontrées dans l'utilisation de ces polymères notamment dans la réalisation de fils ou fibres, comme par exemple, un taux de casse au filage et étirage élevé. En outre, ces impuretés peuvent entraîner des irrégularités dans la structure du polymère et la section des fils générant des irrégularités de teinture très préjudiciable pour la qualité des surfaces textiles.

Ces caractéristiques de régularité tinctoriale sont primordiales dans la production de surface textile pour l'habillement ou pour le revêtement de surface.

En conséquence, de nombreux travaux ont été effectués depuis très longtemps pour obtenir de l'hexaméthylène diamine de pureté la plus élevée possible, ou au moins contenant le minimum de composés induisant des pertes de caractéristiques indiquées précédemment, quand celles-ci ont pu être identifiées.

Ainsi, un premier procédé proposé permettant de purifier l'hexaméthylène diamine consiste à distiller cette diamine en présence d'une base. Un tel procédé est par exemple décrit dans les brevets

US 2 987 452, EP 497 333 et GB 1 238 351. Toutefois, ce procédé présente des inconvénients comme par exemple :

- la maîtrise de la solubilité des bases
- l'incinération des composés lourds formés lors de la distillation
- la nécessité d'utiliser des matériaux spéciaux résistants aux milieux corrosifs pour la réalisation des équipements

D'autres procédés ont été proposés, comme par exemple la distillation de l'hexaméthylène diamine en présence d'eau ou d'un composé inerte (WO 9834900, WO9834901, WO 9834902).

Un des buts de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de purification de diamines et plus particulièrement d'hexaméthylène diamine permettant d'obtenir une élimination importante des composés gênants et donc une diamine pouvant être utilisée notamment dans les procédés de fabrication de polyamides plus particulièrement les polyamides pour la fabrication de fils ou fibres.

A cet effet, l'invention propose un procédé de purification de diamines aliphatiques consistant à traiter la diamine ou le milieu réactionnel résultant de la synthèse de la diamine par l'hydrogène ou un gaz contenant de l'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant un élément choisi dans le groupe comprenant le platine, le palladium, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, le nickel, le cobalt.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la diamine à purifier est contenue dans le milieu réactionnel résultant de sa synthèse. Les procédés de synthèse les plus généralement utilisés mettent en œuvre une hydrogénéation de composés dinitriles, comme l'hydrogénéation de l'adiponitrile en hexaméthylène diamine en présence d'un catalyseur d'hydrogénéation tel que les métaux de Raney comme le nickel de Raney.

Dans ce mode de réalisation, le traitement d'hydrogénéation de l'invention est directement réalisé sur le milieu réactionnel résultant de l'étape de synthèse, après éventuellement séparation du dinitrile qui n'a pas été transformé.

Dans un autre mode de réalisation, le traitement d'hydrogénéation de l'invention peut être réalisé avec une diamine extraite du milieu réactionnel, par exemple par distillation.

Quel que soit le mode de réalisation du traitement, le système catalytique utilisé est avantageusement du type catalyseur supporté. L'élément ou les éléments catalytiques cités précédemment sont déposés précipités ou adsorbés sur un support généralement inerte, selon des techniques connues de l'homme du métier. Tout support utilisé de manière usuelle dans le domaine de la catalyse supportée peut être utilisé dans la présente invention.

A titre indicatif, on peut citer, comme exemple, de support convenable pour l'invention, les charbons, les oxydes de titane, de zirconium, de magnésium, d'alumine ou analogue.

La concentration pondérale en élément catalytique est généralement comprise entre 0.1 % et 16 % par rapport au système catalytique élément/support.

De même, l'étape d'hydrogénéation de l'invention peut être mise en œuvre selon les techniques habituelles. De manière préférentielle, les techniques utilisées sont soit l'utilisation d'un système catalytique en lit fixe ou fluidisé soit une mise en suspension du catalyseur dans le milieu réactionnel et récupération du catalyseur par filtration ou décantation.

Les conditions de mise en œuvre de la réaction d'hydrogénéation sont celles connues de l'homme du métier pour les réactions d'hydrogénéation. A titre indicatif, la température de réaction est comprise entre 50 °C et 200 °C, la pression d'hydrogène étant comprise entre 0.1 MPa et 5 MPa. Par ailleurs, on peut utiliser un gaz contenant de l'hydrogène ou ajouter au milieu réactionnel un composé générateur d'hydrogène.

Après hydrogénéation, la diamine est avantageusement extraite du milieu par distillation, selon les techniques habituelles ou le traitement d'hydrogénéation de l'invention peut être réalisé directement sur le milieu réactionnel.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé de purification des diamines est mis en œuvre de manière concomitante avec l'étape de distillation des diamines.

Dans ce mode de réalisation, le milieu réactionnel résultant de l'hydrogénéation des dinitriles en diamines est alimenté, après extraction des dinitriles n'ayant pas réagi, dans une étape de distillation des diamines, généralement dans la partie inférieure d'une colonne de distillation. Dans un tel procédé, la diamine pure est récupérée en tête de colonne.

Selon l'invention, une partie du flux liquide circulant dans la colonne de distillation est soutirée et alimentée dans un réacteur d'hydrogénéation. Dans ce réacteur est mis en œuvre l'étape d'hydrogénéation conforme à l'invention. Le flux résultant est alimenté dans la colonne de distillation, avantageusement dans une zone située en amont ou en aval de la zone de soutirage décrite ci-dessus.

Le procédé de l'invention s'applique plus particulièrement à la purification des diamines aliphatiques linéaires ou ramifiées qui comprennent de 2 à 10 atomes de carbone.

Parmi ces diamines, l'hexaméthylène diamine, la méthyl-pentane diamine qui sont obtenues par hydrogénéation de l'adipodinitrile ou du méthyl gultaronitrile sont les diamines préférées.

Le procédé de purification de l'invention permet d'éliminer des impuretés contenues dans ces composés comme notamment la tétrahydroazépine (THA).

D'autres impuretés peuvent être présentes dans la diamine comme l'hexaméthylène, l'iminoxyano cyclopentane (ICCP), par exemple.

Pour apprécier la qualité des diamines et notamment de l'hexaméthylène diamine, notamment pour l'utilisation comme monomère pour l'obtention de polyamide, il est usuel de déterminer l'indice polarographique de ce composé appelé IPOL.

Cet indice polarographique représente notamment la concentration en composés imines dans le milieu. Il est déterminé par polarographie et exprimé en moles de fonction imine par tonne d'échantillon à doser.

D'autres détails, avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous à titre d'illustration. Ces exemples ont un caractère purement indicatif.

Exemple 1

De l'hexaméthylène diamine obtenue par hydrogénéation d'adiponitrile en présence de nickel de Raney a été distillée.

La concentration pondérale des principales impuretés est la suivante :

➤ % poids de THA :	0,113 %
➤ IPOL mmol/t :	7900

L'hexaméthylène diamine est introduite dans un réacteur agité comprenant un catalyseur palladium sur charbon contenant 0,5 % de palladium. Le catalyseur est commercialisé par la société ENGELHARD.

La pression en hydrogène est de 18 bar.

Après 120 minutes de réaction à 120°C, l'hexaméthylène diamine récupérée contient 0,0043% de THA et présente un IPOL de 4000.

Exemple 2

Un essai similaire à l'exemple 1 a été réalisé pour traiter une hexaméthylène diamine contenant 0,1066 % de THA et un IPOL de 12 000.

Après 120 minutes de traitement à 120°C, la teneur en THA a chuté à 0,0072% et l'IPOL à 1900.

Exemple 3

Selon le mode opératoire de l'exemple1, une purification d'une hexaméthylène diamine contenant 0,0406 % de THA et un IPOL de 4671 a été traitée pendant 60 minutes à une température de 135°C.

L'hexaméthylène diamine obtenue présente une concentration en THA de 0,00036% et un IPOL de 244.

REVENDICATIONS

1. Procédé de purification de diamines aliphatiques, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'hydrogénéation de la diamine en présence d'un catalyseur comprenant un élément choisi dans le groupe comprenant le platine, le palladium, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, le nickel, le cobalt.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur de l'hydrogénéation est un catalyseur supporté, le support de l'élément catalytique étant choisi dans le groupe comprenant les charbons, les oxydes de titane, de zirconium, de magnésium, l'alumine.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la diamine est extraite du milieu après hydrogénéation par distillation.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes en ce que le traitement d'hydrogénéation est réalisé sur un milieu réactionnel issu de la synthèse de la diamine.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la diamine est synthétisée par hydrogénéation d'un composé dinitrile.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le dinitrile présent dans le milieu réactionnel résultant est séparé avant l'étape d'hydrogénéation dudit milieu réactionnel résultant.
7. procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'hydrogénéation de la diamine est mise en œuvre avec un catalyseur sous forme de lit fixe ou fluidisé.
8. procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'hydrogénéation de la diamine est mise en œuvre en présence d'une suspension de catalyseur.
9. procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la diamine ou le milieu réactionnel de synthèse est alimenté dans une colonne de distillation, et en ce qu'une partie du flux liquide circulant dans la colonne de distillation est soutirée à partir d'un point de soutirage située le long de la colonne de distillation et est soumis à une étape d'hydrogénéation en présence d'un catalyseur comprenant un élément choisi dans le groupe comprenant le platine, le palladium, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, le nickel, le cobalt , ledit flux soutirée

après hydrogénéation étant réalimentée dans la colonne en amont ou en aval du point de soutirage.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la diamine est choisie dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diamine, la méthyl-pentane diamine.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C209/84

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	WO 93/22274 A (DOW CHEMICAL CO) 11 November 1993 (1993-11-11) page 2, line 10 - line 31 -----	1-10
Y	EP 0 262 562 A (AIR PROD & CHEM) 6 April 1988 (1988-04-06) the whole document -----	1-10
Y	EP 0 640 585 A (TEXACO DEVELOPMENT CORP) 1 March 1995 (1995-03-01) the whole document -----	1-10
Y	EP 0 640 584 A (TEXACO DEVELOPMENT CORP) 1 March 1995 (1995-03-01) the whole document ----- -----	1-10
		-/-

 Further documents are listed in continuation of box C Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- *Y* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2004

Date of mailing of the international search report

15/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl.
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rufet, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001613

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	DATABASE CHEMABS CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; Database accession no. 80:36697 1984, KAWAMURA, MASAO ET AL.: "Decolorization of amines" XP002270579 abstract & JP 48 052708 A (SEITETSU KAGAKU CO., LTD) 24 July 1973 (1973-07-24) ----- EP 0 497 333 A (DU PONT) 5 August 1992 (1992-08-05) cited in the application claim 1 -----	1-10
A		1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/001613

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9322274	A	11-11-1993	US DE DE EP JP WO	5227528 A 69311719 D1 69311719 T2 0638063 A1 7506108 T 9322274 A1	13-07-1993 24-07-1997 30-10-1997 15-02-1995 06-07-1995 11-11-1993
EP 0262562	A	06-04-1988	US DE DE EP JP JP JP	4766247 A 3786735 D1 3786735 T2 0262562 A2 1871565 C 5084303 B 63101421 A	23-08-1988 02-09-1993 27-01-1994 06-04-1988 06-09-1994 01-12-1993 06-05-1988
EP 0640585	A	01-03-1995	US CA DE DE EP JP	5362914 A 2117580 A1 69402782 D1 69402782 T2 0640585 A2 7082223 A	08-11-1994 26-02-1995 28-05-1997 31-07-1997 01-03-1995 28-03-1995
EP 0640584	A	01-03-1995	US CA EP JP	5364971 A 2117579 A1 0640584 A2 7082222 A	15-11-1994 26-02-1995 01-03-1995 28-03-1995
JP 48052708	A	24-07-1973	JP	52028770 B	28-07-1977
EP 0497333	A	05-08-1992	US CA EP JP JP KR	5192399 A 2059987 A1 0497333 A2 3027467 B2 4312556 A 211913 B1	09-03-1993 01-08-1992 05-08-1992 04-04-2000 04-11-1992 02-08-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

1/FR2004/001613

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07C209/84

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
Y	WO 93/22274 A (DOW CHEMICAL CO) 11 novembre 1993 (1993-11-11) page 2, ligne 10 - ligne 31 -----	1-10
Y	EP 0 262 562 A (AIR PROD & CHEM) 6 avril 1988 (1988-04-06) le document en entier -----	1-10
Y	EP 0 640 585 A (TEXACO DEVELOPMENT CORP) 1 mars 1995 (1995-03-01) le document en entier -----	1-10
Y	EP 0 640 584 A (TEXACO DEVELOPMENT CORP) 1 mars 1995 (1995-03-01) le document en entier ----- -/-	1-10

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
6 décembre 2004	15/12/2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P B 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl. Fax (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Rufet, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/001613

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
Y	DATABASE CHEMABS CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; Database accession no. 80:36697 1984, KAWAMURA, MASAO ET AL.: "Decolorization of amines" XP002270579 abrégé & JP 48 052708 A (SEITETSU KAGAKU CO., LTD) 24 juillet 1973 (1973-07-24) ----- EP 0 497 333 A (DU PONT) 5 août 1992 (1992-08-05) cité dans la demande revendication 1 -----	1-10
A		1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Renseignements re
ux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001613

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9322274	A	11-11-1993	US DE DE EP JP WO	5227528 A 69311719 D1 69311719 T2 0638063 A1 7506108 T 9322274 A1	13-07-1993 24-07-1997 30-10-1997 15-02-1995 06-07-1995 11-11-1993
EP 0262562	A	06-04-1988	US DE DE EP JP JP JP	4766247 A 3786735 D1 3786735 T2 0262562 A2 1871565 C 5084303 B 63101421 A	23-08-1988 02-09-1993 27-01-1994 06-04-1988 06-09-1994 01-12-1993 06-05-1988
EP 0640585	A	01-03-1995	US CA DE DE EP JP	5362914 A 2117580 A1 69402782 D1 69402782 T2 0640585 A2 7082223 A	08-11-1994 26-02-1995 28-05-1997 31-07-1997 01-03-1995 28-03-1995
EP 0640584	A	01-03-1995	US CA EP JP	5364971 A 2117579 A1 0640584 A2 7082222 A	15-11-1994 26-02-1995 01-03-1995 28-03-1995
JP 48052708	A	24-07-1973	JP	52028770 B	28-07-1977
EP 0497333	A	05-08-1992	US CA EP JP JP KR	5192399 A 2059987 A1 0497333 A2 3027467 B2 4312556 A 211913 B1	09-03-1993 01-08-1992 05-08-1992 04-04-2000 04-11-1992 02-08-1999